

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-335261

(43)Date of publication of application : 22.12.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 06-127753

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 09.06.1994

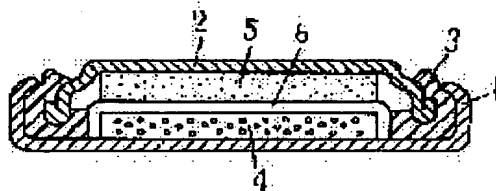
(72)Inventor : NAKANISHI MAKOTO  
KOSHIBA NOBUHARU  
TAKADA KENICHI  
OO FUMIO

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a lithium secondary excellent in charging/discharging cycle life battery by using cobalt acid lithium in a positive electrode active material and titanium acid lithium in a negative electrode active material, and also setting weight ratio of the titanium acid lithium relating to the cobalt acid lithium to a specific range value.

**CONSTITUTION:** Cobalt acid lithium and titanium acid lithium are gathered, for instance, by each 88 pts.wt. and kneaded respectively by adding 4 pts.wt. carbon black, which is a conductive material, and 8 pts.wt. fluororesin which is a binder, next to pressure mold each kneaded object in a pellet shape dewatering processed by 200° C high temperature drying, and an obtained object is used respectively as positive/negative electrodes 4, 5. In an electrolyte, in a solvent mixing propylene carbonate, ethylene carbonate and 1, 2- dimethoxyethane, for instance, by 1:1:2 volume ratio, as a solute, phosphoric acid lithium hexafluoride is fused by 1mol/liter concentration, to impregnate a positive electrode, negative electrode and a separator. In this way, a lithium secondary cell excellent in a charge/discharge cycle life characteristic is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-335261

(43) 公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	B			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-127753

(22) 出願日 平成6年(1994)6月9日

(71) 出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 中西 眞  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 小柴 信晴  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 ▲高▼田 堅一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

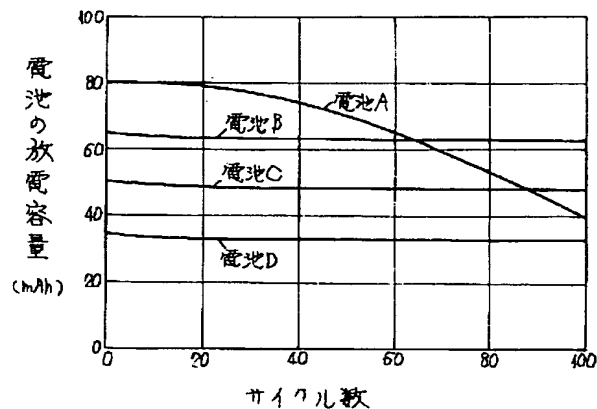
(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 正極活物質に用いた金属酸化物の結晶構造が充放電時に破壊されることを防止するとともに、充電中に有機溶媒電解液が分解されることを防止する。

【構成】 正極活物質にコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用い、負極活物質にチタン酸リチウム ( $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ ) を用いて、正極活物質に対する負極活物質の割合を0.6以上1.0未満としたものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム塩を溶解した有機溶媒電解液を用い、正極活物質にコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、負極活物質に化学式が  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  で表されるチタン酸リチウムを用いた電池であって、前記コバルト酸リチウムに対する前記チタン酸リチウムの比率を重量比で0.6以上1.0未満としたリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池の、とくにその負極活物質に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年のエレクトロニクス分野における技術の急速な発展により、電子機器の小型・軽量化の結果、ポータブル化、コードレス化が進み、その駆動用及びバックアップ用電源である二次電池にも小型、軽量、高エネルギー密度であることが切望されている。このような要望に応える新しい二次電池として、容積エネルギー密度の高いリチウム二次電池が期待されている。リチウム二次電池は、 $\text{Ni-Cd}$  電池のような水溶液系二次電池に対して、有機溶媒などの非水電解液を用いた電池であり、電解液が分解される電圧が高く、また水溶液系電池よりも高い起電力を得ることができ、電池の高エネルギー密度化を達成することができる。また、リチウム二次電池は電解液の安定電位領域が広いため、正極および負極の材料として幅広い物質を選択することができる。電池の高エネルギー密度化の達成を目的とするならば、負極に金属リチウムを用いることが最も有効であるが、充放電を繰り返すと負極上でデンドライトと呼ばれるリチウムの樹枝状結晶が析出する。そして、リチウムの樹枝状結晶によって正極と負極が短絡するという問題があった。これらの解決策として、負極および正極の活物質としてリチウムイオンを吸蔵・放出することができる金属酸化物等を用いたリチウムイオン二次電池が研究開発されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の金属酸化物を活物質に用いた正極ではリチウムイオンの吸蔵、放出が繰り返されると、活物質の結晶構造が破壊されることがあった。また、電池充電時には正極電位が上昇し、電解液が分解されていた。そして、これらに起因して電池の充放電容量が低下していた。

【0004】本発明は上記のような課題を解決するもので、正極活物質の結晶構造が充放電時に著しく破壊することを防止するとともに、充電中に有機溶媒電解液が分解することを防止して充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決する

ために、本発明のリチウム二次電池は正極活物質にコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用いるとともに、負極活物質にチタン酸リチウム ( $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ) を用い、正極活物質に対する負極活物質の充填比率を0.6以上1.0未満としたものである。

## 【0006】

【作用】この電池系においては、充電時に、正極のコバルト酸リチウム中のリチウムイオンが電解液中に溶け込み、電解液中のリチウムイオンが移動して負極のチタン酸リチウムに吸蔵される。放電時には、この逆の移動反応が起こる。そして、これにより電圧2.5Vの電池を得ることができる。

【0007】負極活物質であるチタン酸リチウムは、化学量論的には1電子還元することができ、およそ150~170mAh/gの充放電容量を有しており、充放電を繰り返したときの容量低下も非常に小さく充放電電位も平坦である。

【0008】そして、正極のコバルト酸リチウム充填量に対する負極のチタン酸リチウムの充填量の割合を0.6以上1.0未満とすることにより、充填時においてコバルト酸リチウムが過充電されることを防止することができる。そして、充電時にコバルト酸リチウムからリチウムイオンが脱離し過ぎることを防いでコバルト酸リチウムの結晶構造の破壊を防止することができ、電池の充放電サイクル寿命特性を向上させることができる。

【0009】また、電池を充電状態で置いた場合でも、正極側の電位が上昇する前に負極側の電位が下降するため、正極側での電解液の分解反応を抑制することができる。

## 【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。図1に本発明のコイン形リチウム二次電池の断面図を示す。

【0011】図1において、1は正極端子を兼ねる正極ケース、2は負極端子を兼ねる封口板、3はケース1と封口板2を絶縁するためのポリプロピレン樹脂製ガスケット、4は正極、5は負極、6はポリプロピレン樹脂製不織布からなるセパレータである。正極4は炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を混合し、これらを空气中において900℃で焼成して得たコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を活物質としている。負極5は水酸化リチウム ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) と酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を混合し、これらを酸素雰囲気下において900℃で熱処理して得たチタン酸リチウム ( $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ) を活物質としている。

【0012】そして、 $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  を各々88重量部ずつ採量し、それぞれに導電材であるカーボンブラックを4重量部、バインダーであるフッソ樹脂を8重量部加えて混練し、ついで各混練物をペレット状に加圧成型して200℃の高温乾燥により脱水処理

3

したものそれぞれ正極4、負極5として用いた。

【0013】また、電解液はプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、1, 2-ジメトキシエタン（DME）を容積比1:1:2に混合した溶媒に、溶質として六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1mol/lの濃度で溶解させたものであり、前記正極、負極及びセパレータに含浸させて用いた。また、コイン形リチウム二次電池の寸法は外径23mm、総高3mmとした。

【0014】そして、コバルト酸リチウムに対するチタン酸リチウムの充填比率を（表1）に示したように変えて作製したコイン形リチウム二次電池を電池A、B、C、Dとした。

【0015】

【表1】

電池	コバルト酸リチウムの充重量 (mg)	チタン酸リチウムの充重量 (mg)	チタン酸リチウム に対する充重量比
A	500	500	1.0
B	500	400	0.8
C	500	300	0.6
D	500	200	0.4

【0016】次にこれらの電池を用いて充放電サイクル寿命試験を行った。ここで、充放電サイクル寿命試験の条件は、20℃において充放電電流1mA、充電終止電圧3V、放電終止電圧1Vとした。

【0017】この結果を図2に示す。図2に示したように、電池Aは50サイクルを越えた付近から容量が低下したが、電池B、C、Dでは容量低下がほとんど見られなかった。

【0018】しかし、コバルト酸リチウムに対するチタン酸リチウムの充填比率を0.4とした場合には、コバルト酸リチウムの利用率が低くなり電池の充放電容量が小さくなっていた。

【0019】ついで、電池A～Dを用い40℃において電圧3Vを印加した状態で30日間保存した後、電流1mAで終止電圧1Vまで放電した際の保存前後の放電容量の維持率を調べた。

【0020】この結果を図3に示す。図3に示したよう

4

に、電池Aでは初期の放電容量に対する充電保存後の放電容量の割合は小さくなったが、電池B、C、Dでは保存後の容量低下はほとんど見られなかった。

【0021】これらの結果から、コバルト酸リチウムに対するチタン酸リチウムの充填比率は0.6以上1.0未満とすることが好ましい。

【0022】なお、本実施例では、電解液の溶質に六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を用いたが、他に過塩素酸リチウム（LiClO<sub>4</sub>）、ホウフッ化リチウム（LiBF<sub>4</sub>）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>）、トリフルオロスルホンイミドリチウム（LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>）などを用いた場合も同様の効果が見られた。また、溶媒にはプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、1, 2-ジメトキシエタン（DME）の混合物を用いたが、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、γ-ブチラクトン（GBL）、ジエチレンカーボネート（DEC）、ジエチルエーテル（DEE）、エチルメチルカーボネート（EMC）などを単独あるいはこれらの混合物を用いた場合も同様の効果が得られる。また、電池形状として、本実施例においてはコイン形を選んだが、円筒形や角形などにも適用できるものである。

【0023】

【発明の効果】以上のように、本発明のリチウム二次電池は正極活物質にコバルト酸リチウム（LiCoO<sub>2</sub>）を用い、負極活物質にチタン酸リチウム（Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub>）を用いるとともに、コバルト酸リチウムに対するチタン酸リチウムの重量比率を0.6以上1.0未満としているので、正極活物質の結晶構造の破壊と充電時の有機溶媒電解液の分解を防止することができ、充放電サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコイン形リチウム二次電池の断面図

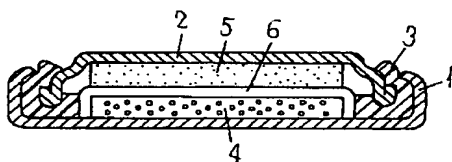
【図2】電池の充放電サイクル寿命特性を示す図

【図3】充電保存後の電池の容量劣化を示す図

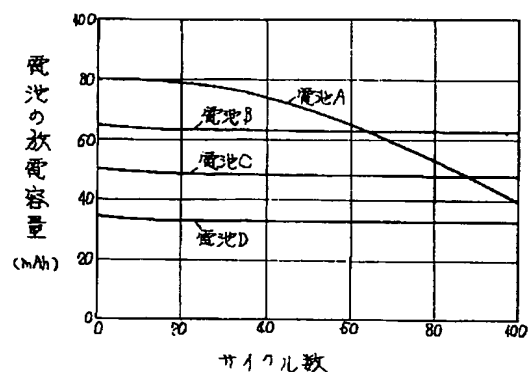
【符号の説明】

- 1 正極ケース
- 2 封口板
- 3 ガスケット
- 4 正極
- 5 負極
- 6 セパレータ

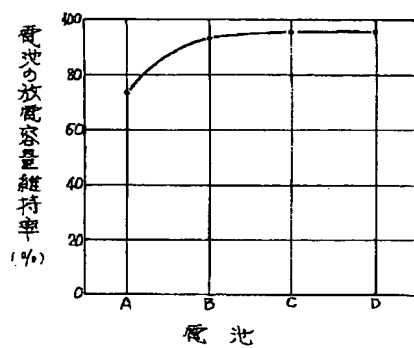
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 大尾 文夫  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内